

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-002735

(43)Date of publication of application : 09.01.2001

---

(51)Int.Cl. C08F220/10  
C08F 2/38  
G03F 7/039  
H01L 21/027

---

(21)Application number : 11-176931

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 23.06.1999

(72)Inventor : FUJIWARA TADAYUKI  
TOYAMA MASAYUKI  
WAKIZAKA YUKIYA  
NISHIDA KOJI

---

## (54) PRODUCTION OF COPOLYMER FOR CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE RESIST

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a copolymer used as a resin for a resist of a chemical amplification type composition having extremely high sensitivity.

SOLUTION: This method for producing a resin for a resist features carrying out polymerization by combinedly using at least one kind of chain transfer agent selected from compounds of the formula R-SH (R is a 1-20C saturated aliphatic hydrocarbon group) and a polymer initiator, in a method for producing a copolymer used as the resin for the resist changing solubility in an alkali by the action of an acid.

### \* NOTICES \*

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
  - 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
  - 3.In the drawings, any words are not translated.
- 

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A manufacturing method of resin for resist which is a manufacturing method of a copolymer used as resin for resist from which solubility over alkali changes with operations of acid, and is characterized by

polymerizing using at least one sort of chain transfer agents which use together with a polymerization initiator and are chosen from following formula (I).

R-SH (I)

(R expresses a saturated-aliphatic-hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20 among a formula.)

[Claim 2]A manufacturing method of the copolymer according to claim 1 being an acrylic copolymer produced by said copolymer polymerizing a monomer which has an alicyclic skeleton, and other monomers.

[Claim 3]A manufacturing method of the copolymer according to claim 1 being an acrylic copolymer produced by said copolymer polymerizing a monomer which has a lactone skeleton, and other monomers.

[Claim 4]A manufacturing method of the copolymer according to claim 1 being an acrylic copolymer produced by said copolymer polymerizing a monomer which has an alicyclic skeleton, and a monomer which has a lactone skeleton.

[Claim 5]A monomer which it has said alicyclic skeleton Cyclohexyl (meta) acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, adamantyl (meta) acrylate, A manufacturing method of the copolymer according to claim 2 or 4 being at least one sort chosen from a group which consists of a derivative which has a substituent on tricyclo deca nil (meta) acrylate, dicyclopentadienyl (meta) acrylate, and an alicyclic ring of these monomers.

[Claim 6]Acrylate in which a monomer which has said lactone skeleton has delta-valerolactone ring (meta), A manufacturing method of the copolymer according to claim 3 or 4 being at least one sort chosen from a group which consists of acrylate which has a gamma-butyrolactone ring (meta), and a derivative which has a substituent on a lactone ring of these monomers.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of the copolymer used for micro processing suitably for the useful constituent for chemical amplification type resist.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, in the field of micro processing in manufacture of a semiconductor device or a liquid crystal element, minuteness making is progressing quickly by progress of the lithography technology. Generally as the technique of the minuteness making, the short wavelength formation of the exposure light source is used, and it has been changing from the ultraviolet rays specifically represented by the conventional g line and i line to DUV as a light source used. Now, a KrF excimer laser (248 nm) lithography technology is going to be introduced into a commercial scene, and also the ArF excimer laser (193 nm) lithography technology which attained short wavelength formation is going to be introduced. As a light source with short wavelength, an F<sub>2</sub> excimer laser (157 nm) or X-rays, an electron beam, etc. are studied energetically.

[0003]As resist of high resolution to the light source of such short wavelength, "chemical amplification type resist" is advocated by the International business machine (IBM) company, and improvement and development of this chemical amplification type resist are furthered energetically now.

[0004]The resin used for resist by the short wavelength formation of a light source is also obliged to the

structural change. Although what protected high polyhydroxy styrene of transparency and its hydroxyl group with the dissolution control group of acid dissociation nature against 248 nm is used in KrF excimer laser lithography, In ArF excimer laser lithography, since it is [ that transparency is insufficient and ] almost unusable in 193 nm in these resin, in 193 nm, transparent acrylic resin or cycloolefin system resin attracts attention. As acrylic resin, JP,4-39665,A, JP,10-207069,A, etc. are mentioned and JP,10-153864,A etc. are mentioned about cycloolefin system resin.

[0005]As for the reaction mechanism of chemical amplification type resist, if light is irradiated by the photo-oxide generating agent blended into resist, it will be generated by acid, and the solubility of resin changes with the acid. For example, by attaching to resin the protective group from which it is desorbed with acid, a protective group is desorbed only from an exposure part and the solubility to a developing solution changes a lot. Generally, by heat-treating after exposure, diffusion of acid in resist is promoted and very high sensitivity can be taken out as compared with the conventional resist.

[0006]However, in order to raise productivity further, or in order to reduce the damage to an optical system, shortening of much more exposure time is called for. For that purpose, the photopolymer known conventionally is still efficiently insufficient, and higher sensitivity is called for.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention is made in view of such a conventional problem, and is a thing.

the purpose — it is providing the manufacturing method of the copolymer used as resin for resist of a chemical amplification type resist composition.

[0008]

[Means for Solving the Problem]This invention is a manufacturing method of a copolymer used as resin for resist from which solubility over alkali changes with operations of acid, It is related with a manufacturing method of resin for resist polymerizing using at least one sort of chain transfer agents which use together with a polymerization initiator and are chosen from following formula (I).

[0009]R-SH (I)

(R expresses a saturated-aliphatic-hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20 among a formula.)

As a result of examining wholeheartedly a manufacturing method of resin used for a resist composition, this invention persons by using a suitable chain transfer agent with a polymerization initiator in the case of manufacture, Sensitivity of resist final with not expecting at all in addition to advantages, like that the amount of initiators can be lessened at the time of composition of a copolymer of low molecular weight and molecular weight distribution can be made small found out improving very greatly, and it resulted in this invention.

[0010]An acrylic copolymer produced by said copolymer polymerizing a monomer which has a (b) alicyclic skeleton, and other monomers in this invention, (\*\*) It is preferred that they are either an acrylic copolymer produced by polymerizing a monomer which has a lactone skeleton, and other monomers, or an acrylic copolymer produced by polymerizing a monomer which has a (\*\*) alicyclic skeleton, and a monomer which has a lactone skeleton.

[0011]

[Embodiment of the Invention]In this invention, at least one sort of chain transfer agents which use together

with a polymerization initiator and are chosen from said formula (I) are used, the radical polymerization of the mixture of a monomer is carried out, and the target copolymer is obtained.

[0012]First, the polymerization initiator used for this invention generates a radical efficiently with heat, and if it is a compound which can polymerize a monomer, limitation in particular will not be carried out.

[0013]Specifically The ketone-peroxides; 1,1-screws (t-hexyl peroxy) 3 and 3, such as methyl ethyl ketone peroxide and cyclohexanon peroxide, 5-trimethylcyclohexane, Peroxy ketals, such as 1,1-bis(t-hexyl peroxy)cyclohexane, ;P - menthonaphtene hydroperoxide, Hydroperoxide or dialkyl peroxide, such as 2,5-dimethyl- 2,5-bis(tert-butyl peroxide)hexane; Isobutyryl peroxide, Diacyl peroxide; 1, such as 3,5,5-trimethylhexanoyl peroxide, 1, 3 and 3, - tetramethyl butylperoxy neodecanate, Peroxy ester species, such as t-hexyl peroxy neodecanate; Di-n-propyl peroxy dicarbonate, Peroxy dicarbonate, such as diisopropyl peroxy dicarbonate; azo compounds, such as azobisisobutyronitrile and dimethyl-2,2'-azobisisobutyrate, are raised.

[0014]In the case of resin for lithography using the light source of short wavelength, such as an ArF excimer laser, when it is more desirable for the above-mentioned initiator not to have an aromatic ring in structure and the safety at the time of a polymerization, etc. are taken into consideration in consideration of the light transmission, a not less than 60 \*\* thing is preferred [ the initiator ] for 10 hour half life period temperature.

[0015]In the chain transfer agent expressed with R-SH (formula (I)), as a saturated-aliphatic-hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20 of R, Straight chain shape, branched state, annular, and they may combine with another side as a substituent like straight chain shape or a branched state alkyl group, a cycloalkyl group, an alkyl group substitution cycloalkyl group, and a cycloalkyl group substituted alkyl group.

[0016]As a desirable thing, specifically 1-butanethiol, 2-butanethiol, 1-octanethiol, 1-decanethiol, 1-tetradecanethiol, a cyclohexane thiol, 2-methyl-1-propanethiol, 2-methyl-2-propanethiol, etc. are raised.

[0017]Since a polymerization is stabilized in the chain transfer agent used by this invention since all do not contain polar groups, such as a carboxyl group and a hydroxyl group, and the aromatic ring is not contained, Even if it uses for manufacture of resin for lithography using the light source of short wavelength, such as an ArF excimer laser, the light transmission is not reduced and the resist of high sensitivity is obtained.

[0018]Since the solubility over alkali changes with operations of acid and alkaline development becomes possible, the copolymer in which the manufacturing method of this invention using above polymerization initiators and chain transfer agents is applied is used as resin for resist.

[0019]When it has this invention as a protective group by the basis which is easy to be desorbed from an alkali compatibility group with acid, it could manufacture by the radical polymerization and the copolymer is used as resin for resist even if it applies to manufacture of what kind of copolymer, sensitivity Hitoshi Kougami's effect is acquired.

[0020]As an object for lithography with the wavelength of greater than 200 nm of an exposure light source, when the dry etching resistance of resist, etc. are taken into consideration, the copolymer of structure which protected the hydroxyl group of hydroxystyrene by t-butyloxy carbonyl group etc. is preferred.

[0021]The wavelength of an exposure light source as an object for lithography of 200 nm or less, When the light transmission of resin is taken into consideration, a thing without an aromatic ring is preferred and the acrylic copolymer produced by polymerizing the monomeric mixture containing at least one side of the monomer which has an alicyclic skeleton, and the monomer which has a lactone skeleton is preferred.

[0022]The acrylic copolymer produced by polymerizing the monomer which has a (b) alicyclic skeleton especially, and other monomers, (\*\*) The acrylic copolymer produced by polymerizing the monomer which has a lactone skeleton, and other monomers, Or it is preferred that it is either of the acrylic copolymers produced by polymerizing the monomer which has a (\*\*) alicyclic skeleton, and the monomer which has a lactone skeleton, The acrylic copolymer produced also in this by polymerizing the monomer which has a (\*\*) alicyclic skeleton, and the monomer which has a lactone skeleton is the most preferred.

[0023]The monomer which has an alicyclic skeleton used here can give transparency and high dry etching resistance to the copolymer produced by polymerizing, and its resin composition. The thing containing the protective group (alicyclic groups may be a protective group directly.) from which it is desorbed especially with acid can give the high sensitivity at 193 nm.

[0024]As a monomer which has an alicyclic skeleton, the acrylic ester which contains an alicyclic skeleton in an ester part (meta) is preferred. For example, cyclohexyl (meta) acrylate, isobornyl (meta) acrylate, Adamanthyl (meta) acrylate, tricyclo deca nil (meta) acrylate, What is chosen from the group which consists of a derivative which has substituents, such as an alkyl group, a carboxyl group, and hydroxyl, on dicyclopentadienyl (meta) acrylate and the alicyclic ring of these monomers is preferred. Specifically, 1-ISOBONYL methacrylate, 2-methacryloyloxy 2-methyladamantan, cyclohexyl methacrylate, adamantyl methacrylate, tricyclo deca nil methacrylate, dicyclopentadienyl methacrylate, etc. are mentioned. The monomer which has an alicyclic skeleton is only a kind, or can be used combining two or more sorts if needed.

[0025]The monomer which has a lactone skeleton used here gives the adhesion over a substrate to the copolymer produced by polymerizing, and its resin composition. The thing containing the protective group (the lactone group may be a protective group directly.) from which it is desorbed especially with acid can give the high sensitivity at 193 nm.

[0026]As a monomer which has a lactone skeleton, the acrylic ester which contains a lactone skeleton in an ester part (meta) is preferred. For example, what is chosen from the group which consists of the acrylate which has delta-valerolactone ring (meta), acrylate which has a gamma-butyrolactone ring (meta), and a derivative which has substituents, such as an alkyl group, a carboxyl group, and hydroxyl, on the lactone ring of these monomers is preferred. Specifically A beta-methacryloyloxy beta-methyl-delta-valerolactone, beta-methacryloyloxy gamma-butyrolactone, beta-methacryloyloxy beta-methyl-gamma-butyrolactone, alpha-methacryloyloxy gamma-butyrolactone, and 2-(1-methacryloyloxy) ethyl-4-swine NORIDO etc. are mentioned. The monomer which has a lactone skeleton is only a kind, or can be used combining two or more sorts if needed.

[0027]When it is above-mentioned (b) or (\*\*), as the monomer which has the monomer or lactone skeleton which has these alicyclic skeletons, and "other monomers" by which copolymerization is carried out, Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate, t-butyl methacrylate, ethoxyethyl methacrylate, a maleic anhydride, methacrylic acid, hydroxyethyl methacrylate, etc. can be mentioned.

[0028](b) In the case of the acrylic copolymer produced by polymerizing the monomer which has an alicyclic skeleton, and other monomers, it is preferred that the monomeric unit which has an alicyclic skeleton as copolymer composition is included in the 40-60-mol% of range.

[0029](\*\*) In the case of the acrylic copolymer produced by polymerizing the monomer which has a lactone

skeleton, and other monomers, it is preferred that the monomeric unit which has a lactone skeleton as copolymer composition is included in the 40–60–mol% of range.

[0030](\*\*) In the case of the acrylic copolymer produced by polymerizing the monomer which has an alicyclic skeleton, and the monomer which has a lactone skeleton, the monomeric unit which has a lactone skeleton has the preferred 40–60–mol% of range of the whole monomeric unit. Since the balance of dry etching resistance, the adhesion to a substrate, sensitivity, and resolution will become good if the average copolymerization composition of the monomer which has a lactone skeleton is within the limits of this, By applying this invention to manufacture of this copolymer, the resist composition which was most excellent in the performance can be obtained, without spoiling sensitivity and resolution.

[0031](b) – although limitation in particular is not carried out, when dry etching resistance and resist shape are taken into consideration, 1,000 or more are preferred, and when the weight average molecular weight of the acrylic copolymer of (\*\*) takes into consideration the solubility and resolution to a resist solvent, 100,000 or less are preferred [ weight average molecular weight ].

[0032]In the manufacturing method of this invention, the copolymer used as resin for resist is obtained by carrying out the radical polymerization of the mixture of the monomer which constitutes the above–mentioned copolymer using an above–mentioned polymerization initiator and chain transfer agent.

[0033]As this polymerization method, generally, solution polymerization is preferred and what is called the dropping polymerizing method that trickles beforehand the monomer solution made to dissolve a monomer and a polymerization initiator in an organic solvent as a simple manufacturing method into the organic solvent held to constant temperature is preferred.

[0034]As an organic solvent used for this dropping polymerizing method, the solvent which can dissolve both a monomeric mixture a polymerization initiator and the copolymer obtained is preferred, for example, 1,4–dioxane, isopropyl alcohol, acetone, a tetrahydrofuran, methyl isobutyl ketone, etc. are mentioned.

[0035]Although the polymerization conditions at this time can be set up suitably, about polymerization temperature, the range of 50–150 \*\* is usually preferred, as for drop time, being dropped slowly is preferred, for example, it is about 6 hours or more preferably for 2 hours or more. Furthermore, in order that after the end of dropping may complete a polymerization, it is preferred to hold the temperature as occasion demands, for example, it holds the temperature preferably for about 2 hours for 0.5 hour or more.

[0036]Next, after diluting the copolymer solution which polymerized in this way with good solvents, such as a tetrahydrofuran and 1,4–dioxane, to suitable solution viscosity, it is dropped into a lot of poor solvents, such as methanol and water, and is deposited. Then, the acrylic copolymer used for this invention can be obtained by a \*\* exception fully drying the sludge. Although there is also an unnecessary thing by a case, this reprecipitation process is dramatically effective in order to remove the unreacted monomer which remains in a polymerization solution, or a polymerization initiator. If it can do, it is more desirable to remove, since it may have an adverse effect on resist performance if these unreacted materials remain as it is.

[0037]Thus, a chemical amplification type resist composition (solution) can be obtained using the obtained copolymer by making it dissolve in a solvent with a photo–oxide generating agent.

[0038]There is no restriction in particular about the photo–oxide generating agent used here, and it can choose arbitrarily out of a thing usable as an acid generator of a chemical amplification type resist composition. Specifically, an onium salt compound, a sulfonimide compound, sulfone compounds, a sulfonic

acid ester compound, a quinone diazide compound, a diazomethane compound, etc. are mentioned. Especially, an onium salt compound is preferred, for example, can mention sulfonium salt, iodonium salt, phosphonium salt, diazonium salt, pyridinium salt, etc. As an example, triphenylsulfonium triflate, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, Triphenylsulfonium naphthalene sulfonate, benzyl(hydroxyphenyl) methyl sulfonium toluenesulfonate, Diphenyliodonium triflate, diphenyliodonium pyrene sulfonate, diphenyliodonium dodecylbenzene sulfonate, diphenyliodoniumhexafluoroantimonate, etc. can be mentioned.

[0039]A photo-oxide generating agent is independent, or can mix and use two or more sorts. Although the amount of the photo-oxide generating agent used is suitably selected by the kind of selected photo-oxide generating agent, it is usually 0.5 to 10 weight section especially preferably 0.1 to 20 weight section per copolymer 100 weight section. In this case, the amount of the photo-oxide generating agent used in less than 0.1 weight sections. There is a possibility of spreading unevenness arising when applying a constituent, if there is a possibility that it may become difficult to make the chemical reaction by the catalysis of the acid by which it was generated by exposure fully occur and 20 weight sections are exceeded, or generating SCUM etc. at the time of development.

[0040]Although it is arbitrarily chosen according to the purpose, it is preferred to choose in consideration of the other reason, for example, the homogeneity of a coat, appearance, or safety at the same time the solvent used takes into consideration the solubility of a copolymer and a photo-oxide generating agent. As a solvent which fulfills these conditions, ethyl lactate, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, cyclohexane, a jig lime, etc. are mentioned, for example.

[0041]Various additive agents, such as a surface-active agent, a sensitizer, an antihalation agent, preservation stabilizer, and a defoaming agent, may be blended into a resist composition (solution) if needed.

[0042]Thus, in order to form a resist pattern using the obtained resist composition (solution), after applying to predetermined thickness on a substrate by publicly known application means, such as a spin coat, and performing a drying process suitably, it exposes with a predetermined light source. After exposure, after performing after-exposure bake as occasion demands, a predetermined pattern is obtained by developing negatives with an alkali developing solution. Since the resist composition of this invention is transparent to 193 nm, it is possible to use an ArF excimer laser as a source of exposure, moreover the adhesion to high sensitivity and a good dry etching resistance and good substrate is shown, and a resist pattern with good shape is obtained with high resolution.

[0043]The copolymer manufactured by the manufacturing method of this invention can be used not only for a chemical amplification type but for resist compositions, such as negative resist which used together a photopolymerization initiator and cross linking agents, such as polyfunctional (meta) acrylate.

[0044]

[Example]Hereafter, this invention is concretely explained based on an example. Especially a "part" means a "weight section" here, as long as there is no notice.

[0045]Measurement of the physical properties of a copolymer was performed using the following methods.

[0046]By the <weight-average-molecular-weight> gel permeation chromatography (GPC), it asked by poly-methyl-methacrylate conversion. Chloroform was used for the solvent.

[0047]It asked by measurement of <average copolymerization composition [ of a copolymer ] (mol %)> <sup>1</sup>H-NMR. Heavy chloroform was used for the solvent.

[0048]Evaluation of each resist was performed using the following methods.

[0049]After exposing the resist film formed on the <sensitivity> silicon wafer, after-exposure bake was performed promptly, and it ranked second, developed negatives, rinsed and dried with the alkali developing solution, and the resist pattern was formed. The light exposure which forms a line and space pattern (last shipment=1/1) in 1/1 of line width was measured as sensitivity.

[0050]The lower limit (micrometer) of the resist pattern resolved when it exposes with the <resolution> above-mentioned light exposure was made into resolution.

[0051](Synthetic example 1) The temperature of the water bath was raised to 80 \*\*, putting in and stirring 20.0 copies of 1,4-dioxane under a nitrogen atmosphere in the flask provided with the nitrogen feed port, the agitator, the capacitor, and the thermometer. 29.3 copies of 2-methacryloyloxy 2-methyladamantan (abbreviation: MAdMA), 24.8 copies of beta-methacryloyloxy beta-methyl-delta-valerolactones (abbreviation: MLMA), The monomer solution which mixed 62.5 copies of 1,4-dioxane, 0.2 copy of azobisisobutyronitrile, and 1.5 copies of cyclohexane thiols is dropped into a flask over 6 hours with constant speed.

Then, the temperature of 80 \*\* was held for 2 hours.

Subsequently, the obtained reaction solution was diluted with the tetrahydrofuran twice [ about ], and it was dropped, agitating in about 10-times the amount methanol, and precipitate of a white sludge (copolymer A-1) was obtained. The \*\* exception carried out obtained precipitate and it dried at 60 \*\* under decompression for about 40 hours.

[0052]The weight average molecular weight of the obtained copolymer A-1 was 10,000, and the copolymerization composition ratio was MAdMA/MLMA= 51/49-mol %.

[0053](Synthetic example 2) Except having changed 1.5 copies of cyclohexane thiols into 1.5 copies of 1-octanethiol, it compounded like the synthetic example 1 and the copolymer A-2 was obtained.

[0054]The weight average molecular weight of the obtained copolymer A-2 was 11,000, and the copolymerization composition ratio was MAdMA/MLMA= 50/50-mol %.

[0055](Synthetic example 3) Except having changed 24.8 copies of beta-methacryloyloxy beta-methyl-delta-valerolactones (abbreviation: MLMA) into 21.2 copies of beta-methacryloyloxy gamma-butyrolactone (abbreviation: HGBMA), it compounded like the synthetic example 1 and the copolymer A-3 was obtained.

[0056]The weight average molecular weight of the obtained copolymer A-3 was 10,000, and the copolymerization composition ratio was MAdMA/HGBMA= 50/50-mol %.

[0057](Synthetic example 4) Except having changed 24.8 copies of beta-methacryloyloxy beta-methyl-delta-valerolactones (abbreviation: MLMA) into 21.2 copies of beta-methacryloyloxy gamma-butyrolactone (abbreviation: HGBMA), it compounded like the synthetic example 2 and the copolymer A-4 was obtained.

[0058]The weight average molecular weight of the obtained copolymer A-4 was 11,000, and the copolymerization composition ratio was MAdMA/HGBMA= 50/50-mol %.

[0059](Example 1 of comparison composition) A chain transfer agent was not used together, but it compounded like the synthetic example 1 using 1.9 copies of azobisisobutyronitriles, and the copolymer A-5 was obtained.



[0060]The weight average molecular weight of the obtained copolymer A-5 was 12,000, and the copolymerization composition ratio was MADMA/MLMA= 51/49-mol %.

[0061](Example 2 of comparison composition) Except having changed 24.8 copies of beta-methacryloyloxy beta-methyl-delta-valerolactones (abbreviation: MLMA) into 21.2 copies of beta-methacryloyloxy gamma-butyrolactone (abbreviation: HGBMA), it compounded like the example 1 of comparison composition, and the copolymer A-6 was obtained.

[0062]The weight average molecular weight of the obtained copolymer A-6 was 11,000, and the copolymerization composition ratio was MADMA/HGBMA= 50/50-mol %.

[0063](Examples 1-4 and comparative examples 1-2) After mixing each ingredient shown in Table 1 and considering it as a homogeneous solution, it filtered with the membrane filter with the aperture of 0.1 micrometer, and the resist composition solution was prepared. Then, after carrying out the spin coat of the class product solution on a silicon wafer, using the hot plate, prebaking was performed for 60 seconds at 120 \*\*, and the resist film of 0.5 micrometer of thickness was formed. Subsequently, after exposing using an ArF excimer laser exposure machine, after-exposure bake was performed for 60 seconds at 120 \*\* using the hot plate. Subsequently, negatives were developed at the room temperature using tetramethylammonium hydroxide solution 2.38% of the weight, it washed and dried with pure water, and the resist pattern was formed. The evaluation result of the obtained resist pattern is shown in Table 2.

[0064]

[Table 1]

表1

	共重合体 (部)	光酸発生剤 (部)	溶剤 (注1) (部)
実施例1	A-1(100)	B-1(2)	500
実施例2	A-2(100)	B-1(2)	500
実施例3	A-3(100)	B-1(2)	500
実施例4	A-4(100)	B-1(2)	500
比較例1	A-5(100)	B-1(2)	500
比較例2	A-6(100)	B-1(2)	500

注1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

B-1:トリフェニルスルホニウムトリフレート

[0065]

[Table 2]

表2

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)
実施例1	1.0	0.15
実施例2	0.9	0.13
実施例3	0.9	0.14
実施例4	0.8	0.14
比較例1	4.0	0.16
比較例2	3.6	0.16

Thus, it turns out that sensitivity improves substantially in the example of this invention, and resolution is also improving.

[0066]

[Effect of the Invention] If the copolymer obtained by the manufacturing method of this invention is used as resin for resist, a chemical amplification type resist composition with dramatically high sensitivity and good resolution can be obtained. By using this chemical amplification type resist composition, it is stabilized, a highly precise detailed resist pattern can be formed, and it can be used especially conveniently for micro processing, such as a semiconductor or a liquid crystal element.

[0067] When copolymerization was performed using the monomer which has an alicyclic skeleton as a monomer component and it uses for resist, the copolymer in which transparency, dry etching resistance, and the characteristic outstanding in the point of the sensitivity especially at 193 nm are shown can be obtained.

[0068] When copolymerization was performed using the monomer which has a lactone skeleton as a monomer component and it uses for resist, the copolymer in which the adhesion over a substrate and the characteristic which was excellent in resolution are shown can be obtained.

[0069] When copolymerization was performed using the monomer which has the monomer and lactone skeleton which have an alicyclic skeleton as a monomer component and it uses for resist, the copolymer in which the good outstanding characteristic of the balance of the above-mentioned characteristic is shown can be obtained.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-2735

(P2001-2735A)

(43)公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコト*(参考)
C 0 8 F 220/10		C 0 8 F 220/10	2 H 0 2 5
2/38		2/38	4 J 0 1 1
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 4 J 1 0 0
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平11-176931	(71)出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22)出願日	平成11年6月23日(1999.6.23)	(72)発明者	藤原 匡之 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央技術研究所内
		(73)発明者	遠山 昌之 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央技術研究所内
		(74)代理人	100088328 弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化学増幅型レジスト用共重合体の製造法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、非常に高感度な化学増幅型レジスト組成物のレジスト用樹脂として用いられる共重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 酸の作用によりアルカリに対する溶解性が変化するレジスト用樹脂として用いられる共重合体の製造方法であって、重合開始剤と併用して下記式 (I) から選ばれる少なくとも1種の連鎖移動剤を使用して重合を行うことを特徴とするレジスト用樹脂の製造方法。

$$R-SH \quad (I)$$

(式中、Rは炭素数1～20の飽和脂肪族炭化水素基を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸の作用によりアルカリに対する溶解性が変化するレジスト用樹脂として用いられる共重合体の製造方法であって、  
重合開始剤と併用して下記式(I)から選ばれる少なくとも1種の連鎖移動剤を使用して重合を行うことを特徴とするレジスト用樹脂の製造方法。



(式中、Rは炭素数1～20の飽和脂肪族炭化水素基を表す。)

【請求項2】 前記共重合体が、脂環式骨格を有する単量体とその他の単量体を重合して得られるアクリル系共重合体であることを特徴とする請求項1記載の共重合体の製造方法。

【請求項3】 前記共重合体が、ラクトン骨格を有する単量体とその他の単量体を重合して得られるアクリル系共重合体であることを特徴とする請求項1記載の共重合体の製造方法。

【請求項4】 前記共重合体が、脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体を重合して得られるアクリル系共重合体であることを特徴とする請求項1記載の共重合体の製造方法。

【請求項5】 前記脂環式骨格を有する単量体が、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、およびこれらの単量体の脂環式環上に置換基を有する誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項2または4記載の共重合体の製造方法。

【請求項6】 前記ラクトン骨格を有する単量体が、 $\delta$ -バレロラクトン環を有する(メタ)アクリレート、 $\gamma$ -ブチロラクトン環を有する(メタ)アクリレート、およびこれらの単量体のラクトン環上に置換基を有する誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3または4記載の共重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工に有用な化学増幅型レジスト用組成物に好適に用いられる共重合体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体素子あるいは液晶素子の製造における微細加工の分野においてはリソグラフィ技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。その微細化の手法としては一般に露光光源の短波長化が用いられており、用いられる光源としては、具体的には従来のg線、i線に代表される紫外線からDUVへ変化してきている。現在では、KrFエキシマレーザー(248nm)

m)リソグラフィ技術が市場に導入され、更に短波長化を図ったArFエキシマレーザー(193nm)リソグラフィ技術が導入されようとしている。更に波長の短い光源としては、F<sub>2</sub>エキシマレーザー(157nm)、あるいは、X線、電子線なども精力的に研究されている。

【0003】このような短波長の光源に対する高解像度のレジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン(IBM)社より「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良および開発が精力的に進められている。

【0004】光源の短波長化によりレジストに使用される樹脂もその構造変化を余儀なくされている。KrFエキシマレーザーリソグラフィにおいては、248nmに対して透明性の高いポリヒドロキシシチレンやその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが用いられているが、ArFエキシマレーザーリソグラフィにおいては、これらの樹脂は193nmにおいては透明性が不十分でほとんど使用不可能であるため、193nmにおいて透明なアクリル系樹脂あるいはシクロオレフィン系樹脂が注目されている。アクリル系樹脂としては、特開平4-39665号公報、特開平10-207069号公報などが挙げられ、シクロオレフィン系樹脂については特開平10-153864号公報などが挙げられる。

【0005】化学増幅型レジストの反応機構は、レジスト中に配合した光酸発生剤に光が照射されると酸が発生し、その酸により樹脂の溶解性が変化するといものである。例えば、樹脂に酸により脱離する保護基をつけておくことにより、露光部のみ保護基が脱離し、現像液への溶解性が大きく変化する。一般的には、露光後に加熱処理することによりレジスト内の酸の拡散が促進され、従来のレジストと比較して非常に高い感度を出すことができる。

【0006】しかし、生産性をさらに向上させるため、あるいは光学系へのダメージを低減するために、一層の露光時間の短縮が求められている。そのためには、従来知られている感光性樹脂では性能的に未だ不十分であり、より高い感度が求められている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来の問題点に鑑みてなされたものであり、非常に高感度な化学増幅型レジスト組成物のレジスト用樹脂として用いられる共重合体の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が変化するレジスト用樹脂として用いられる共重合体の製造方法であって、重合開始剤と併用して下記式(I)から選ばれる少なくとも1種

の連鎖移動剤を使用して重合を行うことを特徴とするレジスト用樹脂の製造方法に関する。

【0009】 $R-SH$  (I)

(式中、Rは炭素数1～20の飽和脂肪族炭化水素基を表す。)

本発明者らは、レジスト組成物に用いられる樹脂の製造方法について鋭意検討した結果、製造の際に重合開始剤と共に適当な連鎖移動剤を用いることにより、低分子量の共重合体の合成時に開始剤量を少なくすることができること、および分子量分布を小さくすることができることなどの利点に加えて、全く予期しないことながら、最終的なレジストの感度が極めて大きく向上することを見出し、本発明に至った。

【0010】本発明において、前記共重合体は、(イ)脂環式骨格を有する単量体とその他の単量体を重合して得られるアクリル系共重合体、(ロ)ラクトン骨格を有する単量体とその他の単量体を重合して得られるアクリル系共重合体、または(ハ)脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体を重合して得られるアクリル系共重合体のいずれかであることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明では、重合開始剤と併用して前記式(I)から選ばれる少なくとも1種の連鎖移動剤を使用して、単量体の混合物をラジカル重合して目的とする共重合体を得る。

【0012】まず、本発明に用いられる重合開始剤は、熱により効率的にラジカルを発生し、単量体を重合させることが可能な化合物であれば特に限定はされない。

【0013】具体的には、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類；1, 1-ビス( $\alpha$ -ヘキシルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス( $\alpha$ -ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサンなどのパーオキシケタール類；P-メンタンハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)ヘキサンなどのハイドロパーオキシド類またはジアルキルパーオキシド類；イソブチルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド；1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチルパーオキシネオデカネート、 $\alpha$ -ヘキシルパーオキシネオデカネートなどのパーオキシエステル類；ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類；アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレートなどのアゾ化合物類があげられる。

【0014】ArFエキシマレーザーなどの短波長の光源を用いるリソグラフィー用の樹脂の場合には、上記の開始剤はその光線透過率を考慮して、構造中に芳香環を有しない方が好ましく、また、重合時の安全性等を考慮

すると10時間半減期温度が60℃以上のものが好ましい。

【0015】 $R-SH$ (式(I))で表される連鎖移動剤において、Rの炭素数1～20の飽和脂肪族炭化水素基としては、直鎖状または分岐状アルキル基、シクロアルキル基、アルキル基置換シクロアルキル基、シクロアルキル基置換アルキル基等のように直鎖状、分岐状、環状、およびそれらが置換基として他方に結合していてもよい。

【0016】好ましいものとしては、具体的には、1-ブタンチオール、2-ブタンチオール、1-オクタンチオール、1-デカンチオール、1-テトラデカンチオール、シクロヘキサチオール、2-メチル-1-プロパンチオール、2-メチル-2-プロパンチオールなどがあげられる。

【0017】本発明で用いられる連鎖移動剤では、いずれもカルボキシル基、水酸基などの極性基を含有していないので重合が安定し、芳香環を含有していないので、ArFエキシマレーザーなどの短波長の光源を用いるリソグラフィー用の樹脂の製造に用いても、その光線透過率を低下させることがなく、高感度のレジストが得られる。

【0018】以上のような重合開始剤と連鎖移動剤を用いる本発明の製造方法が適用される共重合体は、酸的作用によりアルカリに対する溶解性が変化し、アルカリ現像が可能になるために、レジスト用樹脂として用いられるものである。

【0019】本発明は、アルカリ親和性基を酸により脱離しやすい基で保護基として有するものであってラジカル重合によって製造できるものであれば、どのような共重合体の製造に適用しても、その共重合体をレジスト用樹脂として用いたときには、感度向上等の効果が得られる。

【0020】露光光源の波長が200nmを超えるリソグラフィー用としては、レジストのドライエッチング耐性等を考慮するとヒドロキシル基の水酸基を、 $\alpha$ -ブチルオキシカルボニル基等で保護した構造の共重合体が好ましい。

【0021】露光光源の波長が200nm以下のリソグラフィー用としては、樹脂の光線透過率を考慮すると芳香環を持たないものが好ましく、脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体の少なくとも一方を含む単量体混合物を重合して得られるアクリル系共重合体が好ましい。

【0022】特に、(イ)脂環式骨格を有する単量体とその他の単量体を重合して得られるアクリル系共重合体、(ロ)ラクトン骨格を有する単量体とその他の単量体を重合して得られるアクリル系共重合体、または(ハ)脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体を重合して得られるアクリル系共重合体のい

れかであることが好ましく、この中でも(ハ)脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体を重合して得られるアクリル系共重合体が最も好ましい。

【0023】ここで用いられる脂環式骨格を有する単量体は、重合して得られる共重合体、およびその樹脂組成物に、透明性と高いドライエッチング耐性を付与できる。また、特に酸により脱離する保護基(脂環式基が直接保護基となってもよい。)を含有するものは193nmにおける高い感度を付与することができる。

【0024】脂環式骨格を有する単量体としては、脂環式骨格をエステル部に含む(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、およびこれらの単量体の脂環式環上にアルキル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等の置換基を有する誘導体からなる群より選ばれるものが好ましい。具体的には、1-イソボニルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、シクロヘキシルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、トリシクロデカニルメタクリレート、ジシクロペンタジエニルメタクリレートなどが挙げられる。脂環式骨格を有する単量体は、一種だけで、あるいは必要に応じて2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0025】また、ここで用いられるラクトン骨格を有する単量体は、重合して得られる共重合体、およびその樹脂組成物に、基板に対する密着性を付与する。また、特に酸により脱離する保護基(ラクトン基が直接保護基となってもよい。)を含有するものは193nmにおける高い感度を付与することができる。

【0026】ラクトン骨格を有する単量体としては、ラクトン骨格をエステル部に含む(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。例えば、 $\delta$ -バレロラクトン環を有する(メタ)アクリレート、 $\gamma$ -ブチロラクトン環を有する(メタ)アクリレート、およびこれらの単量体のラクトン環上にアルキル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等の置換基を有する誘導体からなる群より選ばれるものが好ましい。具体的には、 $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、2-(1-メタクリロイルオキシ)エチル-4-ブタノリドなどが挙げられる。ラクトン骨格を有する単量体は、一種だけで、あるいは必要に応じて2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0027】また、前述の(イ)または(ロ)の場合に、これらの脂環式骨格を有する単量体またはラクトン骨格を有する単量体と共重合される「その他の単量体」

としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、 $\alpha$ -ブチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、無水マレイン酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリレート等を挙げることができる。

【0028】(イ)脂環式骨格を有する単量体とその他の単量体を重合して得られるアクリル系共重合体の場合は、共重合体組成として脂環式骨格を有する単量体単位が40~60mol%の範囲で含まれることが好ましい。

【0029】(ロ)ラクトン骨格を有する単量体とその他の単量体を重合して得られるアクリル系共重合体の場合は、共重合体組成としてラクトン骨格を有する単量体単位が40~60mol%の範囲で含まれることが好ましい。

【0030】(ハ)脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体を重合して得られるアクリル系共重合体の場合は、ラクトン骨格を有する単量体単位が、単量体単位全体の40~60mol%の範囲が好ましい。ラクトン骨格を有する単量体の平均共重合組成がこの範囲内にあると、ドライエッチング耐性と基板への密着性、感度と解像度のバランスが良好になるので、この共重合体の製造に本発明を適用することにより、感度と解像度を損なうことなく最も性能の優れたレジスト組成物を得ることができる。

【0031】(イ)~(ハ)のアクリル系共重合体の重量平均分子量は、特に限定はされないが、ドライエッチング耐性およびレジスト形状を考慮すると、1,000以上が好ましく、レジスト溶剤に対する溶解性と解像度を考慮すると100,000以下が好ましい。

【0032】本発明の製造方法では、前述の共重合体を構成する単量体の混合物を、前述の重合開始剤と連鎖移動剤を用いてラジカル重合させることにより、レジスト用樹脂として用いられる共重合体を得る。

【0033】この重合方法としては、一般に溶液重合が好ましく、簡便な製造方法として、あらかじめ、単量体、重合開始剤を有機溶剤に溶解させた単量体溶液を一定温度に保持した有機溶剤中に滴下する、いわゆる滴下重合法が好適である。

【0034】この滴下重合法に用いられる有機溶剤としては、単量体混合物、重合開始剤および得られる共重合体のいずれも溶解できる溶剤が好ましく、例えば、1,4-ジオキサン、イソプロピルアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。

【0035】このときの重合条件は適宜設定することができるが、重合温度については、通常50~150℃の範囲が好ましく、また、滴下時間は、ゆっくりと滴下するのが好ましく、例えば2時間以上、好ましくは6時間程度以上である。さらに滴下終了後も、重合を完結させるために、必要によりその温度を保持しておくことが好

ましく、例えば0.5時間以上、好ましくは2時間程度その温度を保持する。

【0036】次に、このように重合した共重合体溶液を、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどの良溶媒にて適当な溶液粘度に希釈した後、メタノール、水などの多量の貧溶媒中に滴下して析出させる。その後、その析出物を汙別、十分に乾燥することにより本発明に用いられるアクリル系共重合体を得ることができる。この再沈工程は、場合により不要であることもあるが、重合溶液中に残存する未反応の単量体、あるいは、重合開始剤等を取り除くために非常に有効である。これらの未反応物がそのまま残存しているとレジスト性能に悪影響を及ぼす可能性があるため、できれば取り除いた方が好ましい。

【0037】このようにして得られた共重合体を用いて、光酸発生剤と共に溶剤に溶解させることにより、化学増幅型レジスト組成物(溶液)を得ることができる。

【0038】ここで用いられる光酸発生剤については特に制限は無く、化学増幅型レジスト組成物の酸発生剤として使用可能なものの中から任意に選択することができる。具体的には、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、キノンジアジド化合物およびジアゾメタン化合物などが挙げられる。中でもオニウム塩化合物が好適であり、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩などを挙げることができる。具体例としては、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートなどを挙げることができる。

【0039】光酸発生剤は単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。光酸発生剤の使用量は選択された光酸発生剤の種類により適宜選定されるが、共重合体100重量部当たり、通常、0.1~20重量部、特に好ましくは0.5~10重量部である。この場合、光酸発生剤の使用量が0.1重量部未満では、露光により発生した酸の触媒作用による化学反応を十分に生起させることが困難となるおそれがあり、また20重量部を越えると組成物を塗布する際に塗布むらが生じたり、現像時にスカムなどを発生するおそれがある。

【0040】また、用いられる溶剤は、目的に応じて任意に選択されるが、共重合体および光酸発生剤の溶解性を考慮すると同時に、それ以外の理由、たとえば、塗膜の均一性、外観、あるいは安全性等を考慮して選択するのが好ましい。これらの条件を満たす溶剤としては、例

えば、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサン、ジグライムなどが挙げられる。

【0041】また、レジスト組成物(溶液)中に、必要に応じて、界面活性剤、増感剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤等の各種添加剤を配合してもよい。

【0042】このようにして得られたレジスト組成物(溶液)を用いてレジストパターンを形成するには、スピコート等の公知の塗布手段により基板上に所定の厚さに塗布し、適宜乾燥処理を行った後、所定の光源により露光を行う。露光後、必要により露光後ベークを行ってから、アルカリ現像液により現像することにより、所定のパターンが得られる。本発明のレジスト組成物は193nmに透明であるので、露光源としてArFエキシマレーザーを用いることが可能で、しかも高い感度、良好なドライエッチング耐性、良好な基板への密着性を示し、高解像度で形状の良好なレジストパターンが得られる。

【0043】さらに、本発明の製造方法により製造された共重合体は、化学増幅型ばかりでなく、光重合開始剤と多官能(メタ)アクリレート等の架橋剤を併用したネガ型レジスト等のレジスト組成物用にも用いることができる。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。ここで「部」は、特に断りがない限り、「重量部」を意味する。

【0045】共重合体の物性の測定は、以下の方法を用いて行った。

【0046】＜重量平均分子量＞ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により、ポリメタクリル酸メチル換算で求めた。溶剤には、クロロホルムを使用した。

【0047】＜共重合体の平均共重合組成(モル%)＞<sup>1</sup>H-NMRの測定により求めた。溶剤には、重クロロホルムを使用した。

【0048】また、各レジストの評価は、以下の方法を用いて行った。

【0049】＜感度＞シリコンウエハー上に形成したレジスト膜を露光した後、直ちに露光後ベークを行い、次いで、アルカリ現像液で現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。ライン・アンド・スペースパターン(L/S=1/1)を1/1の線幅に形成する露光量を感度として測定した。

【0050】＜解像度＞上記露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法(μm)を解像度とした。

【0051】(合成例1)窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、1,4-ジオキサン20.0部を入れ、攪拌しながら

ら湯浴の温度を80℃に上げた。2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン(略称:MA dMA)29.3部、 $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン(略称:MLMA)24.8部、1,4-ジオキサン62.5部、アゾビスイソブチロニトリル0.2部、シクロヘキサントール1.5部を混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、80℃の温度を2時間保持した。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約2倍に希釈し、約10倍量のメタノール中に撹拌しながら滴下し、白色の析出物(共重合体A-1)の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下60℃で約40時間乾燥した。

【0052】得られた共重合体A-1の重量平均分子量は10,000、共重合組成比はMA dMA/MLMA=51/49モル%であった。

【0053】(合成例2)シクロヘキサントール1.5部を1-オクタンチオール1.5部に変更した以外は、合成例1と同様に合成を行い、共重合体A-2を得た。

【0054】得られた共重合体A-2の重量平均分子量は11,000、共重合組成比はMA dMA/MLMA=50/50モル%であった。

【0055】(合成例3) $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン(略称:MLMA)24.8部を $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン(略称:HGBMA)21.2部に変更した以外は、合成例1と同様に合成を行い、共重合体A-3を得た。

【0056】得られた共重合体A-3の重量平均分子量は10,000、共重合組成比はMA dMA/HGBMA=50/50モル%であった。

【0057】(合成例4) $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン(略称:MLMA)24.8部を $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン(略称:HGBMA)21.2部に変更した以外は、合成例2と同様に合成を行い、共重合体A-4を得た。

【0058】得られた共重合体A-4の重量平均分子量は11,000、共重合組成比はMA dMA/HGBMA=50/50モル%であった。

【0059】(比較合成例1)連鎖移動剤を併用せず、アゾビスイソブチロニトリル1.9部のみを用いて、合成例1と同様に合成を行い、共重合体A-5を得た。

【0060】得られた共重合体A-5の重量平均分子量は12,000、共重合組成比はMA dMA/MLMA=51/49モル%であった。

【0061】(比較合成例2) $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン(略称:MLMA)24.8部を $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン(略称:HGBMA)21.2部に変更した以外は、比較合成例1と同様に合成を行い、共重合体A-6を得た。

【0062】得られた共重合体A-6の重量平均分子量は11,000、共重合組成比はMA dMA/HGBMA=50/50モル%であった。

【0063】(実施例1~4および比較例1~2)表1に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.1 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過し、レジスト組成物溶液を調製した。その後、各組成物溶液をシリコンウエハー上にスピコートしたのち、ホットプレートを用いて、120℃で60秒間プリベークを行い、膜厚0.5 $\mu$ mのレジスト膜を形成した。次いで、ArFエキシマレーザー露光機を使用して露光した後、ホットプレートを用いて120℃で60秒間露光後ベークを行った。

次いで、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて室温で現像し、純水で洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの評価結果を表2に示す。

【0064】

【表1】

表1

	共重合体 (部)	光酸発生剤 (部)	溶剤(注1) (部)
実施例1	A-1(100)	B-1(2)	500
実施例2	A-2(100)	B-1(2)	500
実施例3	A-3(100)	B-1(2)	500
実施例4	A-4(100)	B-1(2)	500
比較例1	A-5(100)	B-1(2)	500
比較例2	A-6(100)	B-1(2)	500

注1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

B-1:トリフェニルスルホニウムトリフレート

【0065】

【表2】



表2

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)
実施例1	1.0	0.15
実施例2	0.9	0.13
実施例3	0.9	0.14
実施例4	0.8	0.14
比較例1	4.0	0.16
比較例2	3.6	0.16

このように、本発明の実施例においては感度が大幅に向上し、解像度も向上していることがわかる。

【0066】

【発明の効果】本発明の製造方法により得られた共重合体をレジスト用樹脂として用いると、感度が非常に高く、解像度が良好な化学増幅型レジスト組成物を得ることができる。この化学増幅型レジスト組成物を用いることにより高精度の微細なレジストパターンを安定して形成することができ、特に半導体あるいは液晶素子などの微細加工に好適に使用することができる。

【0067】また、単量体成分として脂環式骨格を有する単量体を用いて共重合を行うと、レジストに用いたと

きに、透明性、ドライエッチング耐性、特に193nmにおける感度の点において優れた特性を示す共重合体を得ることができる。

【0068】さらに、単量体成分としてラクトン骨格を有する単量体を用いて共重合を行うと、レジストに用いたときに、基板に対する密着性と解像度の優れた特性を示す共重合体を得ることができる。

【0069】さらに、単量体成分として脂環式骨格を有する単量体およびラクトン骨格を有する単量体を用いて共重合を行うと、レジストに用いたときに、上述の特性のバランスの良い優れた特性を示す共重合体を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 脇阪 幸也  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内  
(72)発明者 西田 耕二  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AC04 AC08  
AD03 BE00 BE10 BJ10 CB14  
CB41 CB55 FA17  
4J011 NA25 NB04  
4J100 AJ02Q AK32Q AL03Q AL08P  
AL08Q AL09Q BA06Q BA11P  
BA11Q BC02P BC04P BC07P  
BC37P BC53P BC53Q CA04  
FA03 FA19 JA38